

FOAM, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND REFLECTION PLATE

Publication number: JP2003049018 (A)

Publication date: 2003-02-21

Inventor(s): SAITO HIROSHI; ODA HISAFUMI; KAWAHIGASHI HIROYUKI; KANAI TOSHITAKA; WATANABE NOBUHIRO; KONAKAZAWA TAKEHITO

Applicant(s): IDEMITSU PETROCHEMICAL CO

Classification:

- international: **B29C44/34; C08J9/12; G02B1/04; G02B5/08; G02B5/12; B29C44/34; C08J9/00; G02B1/04; G02B5/08; G02B5/12;**
(IPC1-7): C08J9/12; G02B1/04; G02B5/08; C08L83/10

- European: B29C44/34F2; B29C44/34J6; C08J9/12B; G02B5/08; G02B5/12

Application number: JP20010241373 20010808

Priority number(s): JP20010241373 20010808

Also published as:

US2004198853 (A1)

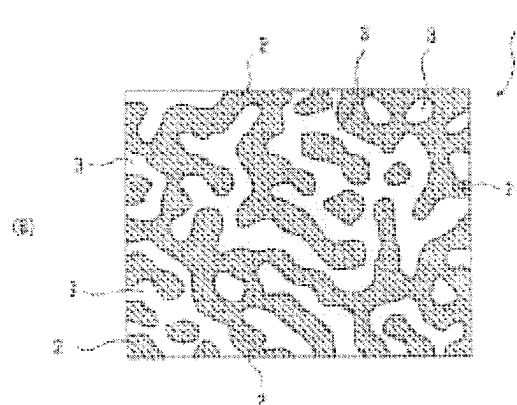
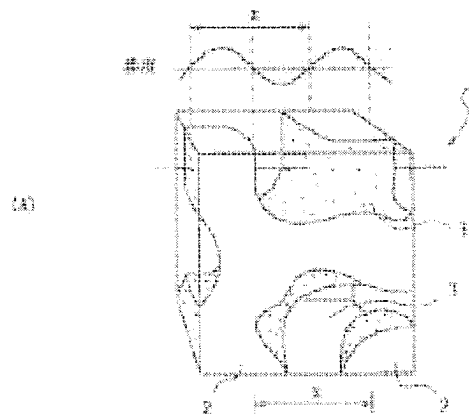
WO03014204 (A1)

CN1564843 (A)

TW230651 (B)

Abstract of JP 2003049018 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light foam having a high reflectivity. **SOLUTION:** A resin composition obtained by sufficiently kneading and molding a thermoplastic copolymer having polysiloxane structures as repeating units is impregnated with supercritical carbon dioxide, and then cooled or subjected to a vacuum treatment to remove the gas, thus obtaining the resin foam having the fine homogeneous microcellular foam structure. The resin foam 1 has a periodical structure in which resin phases 2 and foam phases 3 are continuously intertwined with each other. The resin foam 1 has excellent light reflectivity, excellent flame retardancy, a high strength, and a light weight.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号
特開2003-49018
(P2003-49018A)
(43) 公開日 平成15年2月21日(2003.2.21)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード(参考)
C 0 8 J 9/12	C F H	C 0 8 J 9/12	C F H 2 H 0 4 2
G 0 2 B 1/04		C 0 2 B 1/04	4 F 0 7 4
		5/08	A
// C 0 8 L 83:10		C 0 8 L 83:10	

(21) 出願番号	特開2001-241373(P2001-241373)	(71) 出願人	000183657 出光石油化学株式会社 東京都墨田区横綱一丁目6番1号
(22) 出願日	平成13年8月8日(2001.8.8)	(72) 発明者	斎藤 拓 東京都小金井市中町2-24-16 東京農工大学内
		(72) 発明者	小田 尚史 東京都小金井市中町2-24-16 東京農工大学内
		(74) 代理人	100079083 弁理士 木下 實三 (外2名)

(54) 【発明の名称】 発泡体、その製造方法および反射板

(57) 【要約】
【課題】 軽量かつ反射率の高い発泡体を提供する。
【解決手段】 繰り返し端子がポリシロキサン構造である熱可塑性共重合体を十分に混練して成形した樹脂組成物に、超臨界状の二酸化炭素を浸透させる。この後、冷却や減圧により、脱ガスする。この脱ガスにより、微細で均質なマイクロセルラである発泡構造の樹脂発泡体1を得る。樹脂発泡体1は、樹脂相2と気孔相3とが各々連続し互いに絡み合った周期構造である。樹脂発泡体1は、光反射特性および難燃性に優れ、高強度かつ軽量となる。

最終頁に続く

00

00

【特許請求の範囲】
【請求項1】 熱可塑性樹脂に超臨界状ガスが浸透され、この超臨界状ガスが浸透された前記熱可塑性樹脂が脱ガスされて得られた発泡体であって、断面から見える全ての発泡セルの断面積総和を断面積で除した値をセル面積分率S〔%〕とし、発泡セルの数平均セル径をD〔μm〕とした時に、S/Dが15以上であることを特徴とした発泡体。
【請求項2】 請求項1に記載の発泡体において、熱可塑性樹脂は、繰り返し単位がポリシロキサン構造である熱可塑性共重合体（以下、ポリシロキサン共重合体）であることを特徴とした発泡体。
【請求項3】 請求項1または2に記載の発泡体において、ポリシロキサン共重合体は、ポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体およびポリメタクリル酸メチル-ポリジメチルシロキサン共重合体のうちの少なくともいずれか1つであることを特徴とした発泡体。
【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の発泡体において、ポリシロキサン共重合体は、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンおよびポリシロキサン共重合体を含む樹脂組成物であることを特徴とした発泡体。
【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載の発泡体において、ポリシロキサン共重合体は、ポリカーボネートおよびポリジメチルシロキサン共重合体により生成された共重合体であって、この共重合体の全体を100質量%とした時に、前記共重合体中のポリジメチルシロキサンブロックの割合は0.5質量%以上10質量%以下、n-ヘキサン可溶分は1.0質量%以下、かつ粘度平均分子量は1万以上5万以下であることを特徴とした発泡体。
【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載の発泡体において、発泡セルの数平均セル径が10μm以下、かつD光源を用いて、10度視野にて測定するY値（反射率）が95.0以上であることを特徴とした発泡体。
【請求項7】 繰り返し単位がポリシロキサン構造である熱可塑性共重合体（以下、ポリシロキサン共重合体）に超臨界状ガスを浸透し、この超臨界状ガスが浸透された前記ポリシロキサン共重合体を脱ガスすることを特徴とする発泡体の製造方法。
【請求項8】 請求項7に記載の発泡体の製造方法において、ポリシロキサン共重合体としてポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体およびポリメタクリル酸メチル-ポリジメチルシロキサン共重合体のうちの少なくともいずれか1つを用いることを特徴とする発泡体の製造方法。
【請求項9】 請求項7または8に記載の発泡体の製造方法において、

ポリシロキサン共重合体としてポリカーボネート、ポリジメチルシロキサン共重合体としてポリカーボネートおよびポリテトラフルオロエチレンおよびポリシロキサン共重合体を含む樹脂組成物を用いることを特徴とする発泡体の製造方法。
【請求項10】 請求項7ないし9のいずれかに記載の発泡体の製造方法において、ポリシロキサン共重合体としてポリカーボネートおよびポリジメチルシロキサンブロックにより生成された共重合体を用い、この共重合体の全体を100質量%とした時に、前記共重合体中のポリジメチルシロキサンブロックの割合が0.5質量%以上10質量%以下、n-ヘキサン可溶分が1.0質量%以下、かつ粘度平均分子量が1万以上5万以下であることを特徴とする発泡体の製造方法。
【請求項11】 請求項7ないし10のいずれかに記載の発泡体の製造方法において、発泡体の断面から見える全ての発泡セルの断面積総和を前記発泡体の断面積で除した値をセル面積分率S〔%〕とし、発泡セルの数平均セル径をD〔μm〕とした時に、S/Dを15以上とすることを特徴とする発泡体の製造方法。
【請求項12】 請求項7ないし11のいずれかに記載の発泡体の製造方法において、発泡セルの数平均セル径を10μm以下、かつD光源を用いて、10度視野にて測定するY値（反射率）を95.0以上とすることを特徴とする発泡体の製造方法。
【請求項13】 請求項1ないし6のいずれかに記載の発泡体を備えたことを特徴とした反射板。
【請求項14】 請求項7ないし12のいずれかに記載の発泡体の製造方法により製造された発泡体を備えたことを特徴とした反射板。
【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明の属する技術分野】 本発明は、樹脂組成物を微細に発泡させた発泡体、その製造方法および反射板、特に発泡セル径が10μm以下のマイクロセルを有した発泡体、その製造方法およびこの発泡体を備えた反射板に関する。
【0002】
【背景技術】 従来、OA機器、電気電子機器および部品、自動車部品などの中には、強度、剛性、耐衝撃性などの物性を維持あるいは改良しつつ、軽量化や反射性を求める部品が多々ある。このような要望を高めるため、酸化チタンを比較的多めに配合して反射率を高めたり、PET（ポリエチレンテレフタレート）に超臨界ガスを浸透、脱ガスさせて得られる発泡体を用いることが提案されている。
【0003】
【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、酸化チ

(3) 開2003-49018 (P2003-49018A)

タンを比較的多めに配合して反射率を高めると、部品質増加、あるいはコストアップに繋がる。また、PEに超臨界ガスを透過、脱ガスさせて得られる発泡体を用いても、充分な反射率を発現させ、かつ難燃性が劣るため、適用範囲が制限される問題がある。

【0004】一方、難燃性を付与したマイクロセルラの製造方法として、例えば特開平10-175249号公報に記載のように、熱可塑性樹脂にオレフィン系ポリオキサンを配合した樹脂組成物に超臨界性ガスを浸透させ、しかしながら、この特開平10-175249号公報に記載のものでは、数平均セル径も大きく、反射性を高くすることができないという問題がある。

【0005】本発明は、このような問題点に鑑み、軽量かつ反射率の高い発泡体および反射板を提供することを目的とする。

【0006】【課題を解決するための手段】本発明の発泡体は、熱可塑性樹脂に超臨界ガスが浸透され、この超臨界状態が浸透された前記熱可塑性樹脂が脱ガスされて得られた発泡体であって、断面から見える全ての発泡セルの断面積総和を断面積で除した値をセル面積分率S(%)とし、発泡セルの数平均セル径をD(μm)とした時に、S/Dが15以上であることを特徴とする。

【0007】この発明では、より反射率の高い発泡体を得るべく鋭意検討した結果、断面から見える全ての発泡セルの断面積総和を断面積で除した値をセル面積分率S(%)とし、発泡セルの数平均セル径をD(μm)とした時に、S/Dを15以上であれば、反射率が高くなることが判った。特に、S/Dが20以上であること、D光源を用いて、10度視野にて測定するY値(反射率)が95.0以上の高反射性の発泡体を得られる。ここで、S/Dが15を切るも反射率が低下して、高反射性を求めるOA、電気電子部品などへの適用が難しくなる場合がある。このため、S/Dを15以上に設定することが好ましい。

【0008】ここで、発泡セルの個々の形状は略楕円形であることが多いが、セル毎に歪みなどがある。そこで、発泡体の断面画像、例えば発泡体の断面の電子顕微鏡写真や画像処理機に取り込んだ、実際のセル形状を面積が等しい略楕円形に変換し、その長径をセル径とする。画像に取り込んだ全てのセルについて、同様な画像処理をし、計算したセル径の平均値を発泡セルの数平均セル径D(μm)とすることができ。また、セル面積分率(%)は、例えば発泡体の断面画像を画像処理機に取り込んで二値化処理し、発泡セルの空隙部面積の総和を求め、それを発泡体の断面積で除した値とすることができ。

【0009】そして、本発明では、繰り返し端子がポリ

シロキサン構造である熱可塑性共重合体(以下、ポリシロキサン共重合体)に超臨界ガスを浸透した後脱ガスすることを得ることが好ましい。このことにより、軽量で難燃性に優れた、高い反射率が得られる。

【0010】ここで、繰り返し単位がポリシロキサン構造である熱可塑性共重合体(以下、ポリシロキサン共重合体)としては、以下に示す一般式(I)で表される基本構造を有する共重合体であれば特に制限はない。

【0011】 $R_1 \cdot R_2 \cdot SiO_{(4-a-b)/2} \cdots (I)$ 【0012】この一般式(I)において、R1はエポキシ基含有一個有機基を示す。具体例としては、アーグリシドキシアロピル基、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、グリシドキシメチル基、エポキシ基などが挙げられる。また、工業的には、アーグリシドキシアロピル基が好ましい。

【0013】一方、R2は炭素数1~12の炭化水素基を示す。この炭化水素基としては、例えば炭素数1~12のアールキ基、炭素数2~12のアルケニル基、炭素数6~12のアール基、炭素数7~12のアールアルキル基などから挙げられる。特に、フェニル基、ビニル基およびメチル基が好ましい。

【0014】さらに、aおよびbは、それぞれ0<a<2、0≤b<2および0<a+b<2の関係を満たす数である。そして、aの値としては、0<a≤1が好ましい。ここで、エポキシ基含有有機基(R1)が全く含まれないと(a=0)、芳香族ポリカーボネート樹脂末端のフェノール性水酸基との反応点がないため、所望の難燃性が得られない。一方、aが2以上では、高価なポリシロキサンになり、経済的に不利である。このため、0<a≤1に設定することが好ましい。

【0015】一方、bの値が2以上では耐熱性が悪く、かつ分子量も低くなるため難燃性が低下する。このため、0≤b<2に設定することが好ましい。

【0016】この条件のポリシロキサンは、例えばアーグリシドキシアロピルトリメトキシシラン、アーグリシドキシアロピルメチルエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルエトキシシランなどのエポキシ基含有シラン単独、あるいはこのエポキシ基含有シランと他のアルコキシシランモノマーとを共加水分解することにより、製造することができ。なお、共加水分解の方法は、例えば特開平8-176425号公報に記載の方法など、公知の方法を用いることができる。

【0017】また、本発明の発泡体用の材料としては、上に実用し得る強度や耐衝撃性などを確保する為に、上記一般式(I)の構造を有した共重合体と、他の熱可塑性樹脂とにて生成される共重合体が好ましい。例えば、ポリカーボネートポリシロキサン共重合体や、ポリメタクリル酸メチルポリシロキシメチルシロキサン共重合体が

(4) 開2003-49018 (P2003-49018A)

発泡セルが生成し易くなるおそれがある。一方、500,000を超えると、発泡し難くなるおそれがある。このため、共重合体の平均分子量を10000以上500,000以下に設定することが好ましい。

【0022】また、nヘキサン可溶分が1.0質量%を超えるも耐衝撃性、難燃性が低下して粗大な発泡体生成するおそれがある。このため、共重合体の全体を10質量%としたときに、nヘキサン可溶分を1.0質量%以下に設定することが好ましい。ここで、nヘキサン可溶分とは、対象とする共重合体から、nヘキサンを溶媒として抽出される成分を意味するものである。

【0023】そして、本発明の発泡体の発泡構造は、独立した発泡セルがある独立発泡体でも、独立した発泡セルがない連続発泡体でもよい。ここで、連続発泡体の場合は、樹脂相と気孔相とがそれぞれ連続して形成され、互いに絡み合った周期構造を持つ発泡体の例が挙げられる。

【0024】一方、独立発泡体の場合は、好ましくは発泡セルの数平均セル径が10μm以下、特に好ましくは5μm以下である。発泡セルの数平均セル径が10μmを超えると、発泡前の剛性を維持できるマイクロスエラ構造のメリットを充分に発現できない場合がある。また、得られる発泡体の反射率が低くなるおそれがある。このため、発泡セルの数平均セル径を10μm以下に設定することが好ましい。独立発泡体の発泡倍率は、1.1倍以上3倍以下が通常であり、好ましくは1.2倍以上2.5倍以下とする。

【0025】また、周期構造を持つ連続発泡体の場合は、1周期の長さが5nm以上100μm以下であり、好ましくは、10nm以上50μm以下である。ここで、周期が100μmを超えると、発泡構造が「す」字状の状態となったり、得られる発泡体の反射率が低くなるおそれがある。一方、5nm未満の場合は、気孔相が小さすぎて、連続発泡体のメリット、例えばフィルタ機能期待できないおそれがある。このため、連続発泡体の1周期の長さを5nm以上100μm以下、好ましくは10nm以上50μm以下とする。このことから、連続発泡体の発泡倍率は、周期構造が保持される限り制限はないが、通常、1.1倍以上3倍以下、好ましくは1.2倍以上2.5倍以下である。

【0026】また、本発明の発泡体において、上述した難燃性の樹脂組成物に、超臨界状態である超臨界状態のガスを浸透させた後、脱ガスさせる方法であれば、特に制限はない。この本発明の発泡体の製造方法例を下記する。

【0027】ここで、超臨界状態とは、気体状態と液体状態との中間の性質を示す状態である。ガスの種類で定まった温度および圧力(超臨界点)以上になると超臨界状態となり、樹脂内部への浸透力も液体状態に比べて強くなり、かつ、均一となる。

【0028】そして、本発明では、超臨界状態の際に樹脂に浸透するものであれば、ガスの種類は問わない。例えば、二酸化炭素、窒素、空気、酸素、水素、ヘリウムなどの不活性ガスを例示することができる。特に、二酸化炭素、窒素が好ましい。

【0029】また、超臨界ガスを樹脂組成物に浸透させて独立発泡体を製造する方法および装置は、樹脂組成物を樹脂中に、超臨界ガスが成形体に浸透させた後、脱ガスさせて発泡工程とを備えている。これら成形工程および発泡工程が別工程のバッチ式発泡法と、成形工程と発泡工程とを連続して行う連続式発泡法がある。例えば米国特許第5158986号、特開平10-230528号公報などに記載の成形方法および製造装置を用いることができる。

【0030】本発明において、押出機内で、難燃性の樹脂組成物に超臨界ガスを浸透させる射出、または押出発泡方法（連続式発泡法）においては、超臨界状ガスを押出機内で溶解中の樹脂組成物にガスを吹き込むことが常用されている。具体的には、非晶性樹脂の場合にあっては、ガス雰囲気中の温度を、ガラス転移温度 T_g の近傍以上、より具体的には、ガラス転移温度 T_g より20℃低い温度以上とする。このことにより、非晶性樹脂とガスとが均一に相溶しやすくなる。この温度の上限値は、樹脂材料に悪影響を与えない範囲で自由に設定することができる。なお、ガラス転移温度 T_g より250℃を超えない範囲が好ましい。すなわち、この温度を超えると、発泡体の発泡セルまたは周期構造が大きくなったり、樹脂組成物が熱で劣化することで、発泡体の強度が低下するおそれがある。なお、本発明における非晶性樹脂には、結晶性樹脂であっても無配向状態であって実質的に非晶性のもが含まれる。

【0031】また、結晶性樹脂であって射出、押出成形時に押出機内で樹脂にガスを浸透する射出、押出方法にあっては、ガス雰囲気中の温度を、融点（ T_m ）以上融点より50℃高い温度（ T_m+50 ）℃以下とする。この点より50℃高い温度（ T_m+50 ）℃で発泡が融点未満のガスを浸透させる際のガス雰囲気中の温度が融点未満であると、樹脂組成物の溶解線が不十分になり、成形困難となる。一方、（ T_m+50 ）℃より高いと、樹脂の分解が起る場合がある。このため、ガス雰囲気中の温度を、融点（ T_m ）以上融点より50℃高い温度（ T_m+50 ）℃以下とすることが好ましい。

【0032】一方、結晶性樹脂であってオートクレーブ内に充填されたガスを浸透するバッチ式にあっては、ガス雰囲気中の温度を、結晶化温度（ T_c ）より20℃低い温度（ T_c-20 ）℃以上結晶化温度（ T_c ）より50℃高い温度（ T_c+50 ）℃以下とする。このガスを浸透させる際のガス雰囲気中の温度が（ T_c-20 ）℃未満であるとき、超臨界ガスでも浸透し難く発泡効果が悪くなる。一方、（ T_c+50 ）℃を超えると、粗大な発泡構造になる。このため、ガス雰囲気中の温度を、（ T_c

-20）℃以上（ T_c+50 ）℃以下とすることが好ましい。

【0033】そして、ガスを樹脂に浸透させる場合のガス圧は、浸透させるガスの臨界圧以上を必須とし、好ましくは15MPa以上、特に好ましくは、20MPa以上である。

【0034】また、ガスを浸透させる量は、目的とする発泡倍率に応じて決定される。本発明では、通常、樹脂の質量の0.1質量%以上20質量%以下、好ましくは1質量%以上10質量%以下とすることが好ましい。【0035】さらに、ガスを浸透させる時間は特に制限はなく、浸透量や樹脂の厚みにより適宜選択できる。このガスの浸透量が多ければ、周期構造が大きくなり、少なければ、周期構造が小さくなるという相関関係がある。

【0036】バッチ式で浸透させる場合には、10分以上2日以下が通常であり、好ましくは30分以上3時間以下である。また、射出、押出方法の場合には、浸透効率が高くなるため、2秒以上10分以下でよい。

【0037】また、本発明の発泡体は、超臨界ガスを浸透させた難燃性の樹脂組成物を減圧することで脱ガスさせて得られる。この発泡させることを考慮すれば、浸透させたガスの臨界圧以下まで下げれば十分であるが、取り扱いのために常に常圧まで上げることが通常であり、また減圧と同時に冷却することが通常である。好ましくは、脱ガス時に、超臨界ガスを浸透させた難燃性の樹脂組成物を、（ $T_c\pm 20$ ）℃まで冷却する。この温度範囲を外れる温度で脱ガスすると、粗大发泡が生成したり、発泡は均質であっておもしろ樹脂組成物の結晶化が不十分で強度や弾性が低下するおそれがあるためである。

【0038】上述した射出、または押出発泡方法（連続式発泡法）においては、超臨界ガスを浸透させた樹脂組成物を金型内に充填させた後、金型を後退させることで、この超臨界状ガスが浸透された樹脂組成物に加わる圧力を減圧することが、特に好ましい。このような操作を行うと、ゲート近傍における発泡不良が発生しにくくなり、均質な発泡構造体を持つことができるためである。

【0039】また、難燃性の樹脂組成物の成形品を、超臨界状ガスが充填されたオートクレーブ内に置くことで、ガスを浸透させるバッチ式発泡法においても、脱ガス時の条件は、上述した射出、または押出発泡方法（連続式発泡法）と同様でよく、さらに（ $T_c\pm 20$ ）℃の温度範囲を、脱ガスする為に十分な時間経過させればよい。

【0040】なお、連続発泡法、バッチ式発泡法のいずれにおいても、均質な独立発泡セルを持つ発泡構造を得るには、樹脂組成物の冷却速度を0.5℃/sec未満とし、結晶化温度以下まで冷却することが好ましい。このとき、冷却速度が0.5℃/secを超えると、独立発泡

/sec未満であると、気孔相が独立気泡を有する球状に形成されることになり、連結多孔構造の機能を達成することができない。一方、減圧速度が5MPa/secを超えると、冷却装置の設備が大掛かりなものになり、発泡体の製造コストが高くなる。このため、減圧速度を0.5MPa/sec以上50MPa/sec以下とすることが好ましい。

【0045】そして、減圧と急冷とは略同時に進行。略同時とは、本発明の目的を達成する範囲での誤差を許容する意味である。なお、研究の結果、ガスが浸透した樹脂の急冷を先行させて急減圧を後で行う場合は問題がないが、冷却しない急減圧のみを行うと、樹脂に球状の独立気泡が形成され易いことが判明した。

【0046】
【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態を図面に基いて説明する。

【0047】本発明において、発泡させる難燃性の樹脂組成物は、後述する実施例に記載の方法や配合成分を、公知の方法、例えばブレンダーで十分に混練した後、二軸混練機で溶融混練することによって製造することができる。

【0048】この樹脂組成物を発泡させて、発泡セルの平均セル径が10μm以下、または周期が5nm以上100μm以下の周期構造を持つことを特徴とする発泡体を得る。以下、このような発泡体の成形方法などについて説明する。なお、本発明の発泡体のうち、独立発泡型について、公知の独立発泡セルを持つ発泡体と同様な構造である。但し、発泡セルの数平均セル径が10μm以下に非常に小さいことに特徴がある。

【0049】図1において、1は発泡体である樹脂発泡体で、この樹脂発泡体1は、マトリックス相と称される樹脂相2と気孔相3とが各々連続して形成され、互いに組み合った周期構造を有している。この周期構造は、変調構造と称されるもので、樹脂相2と気孔相3との濃度ゆらぎが周期的に変化するものである。このゆらぎの1周期の長さXが、周期構造の1周期の長さ寸法となる。本実施形態では、1周期の長さXは5nm以上100μm以下で、好ましくは、10nm以上50μm以下である。

【0050】次に、本実施の形態の樹脂発泡体1の製造方法を図2に基づいて説明する。

【0051】図2（A）はバッチ式で浸透工程をするための装置を示し、図2（B）は冷却、減圧工程をするための装置を示す。

【0052】図2（A）において、所定の樹脂組成物1はオートクレーブ10の内部に配置される。このオートクレーブ10は、樹脂組成物1Aを加熱するためのオイルバス11に浸され、その内部には樹脂組成物1Aに浸透させるガスがポンプ12によって供給される。【0053】本実施の形態では、樹脂組成物1Aを、（この樹脂組成物1Aの結晶化温度 $[T_c]-20$ ）℃

ルの他に、連続した発泡部が生成するおそれがあり、均質な発泡構造にならない場合がある。このため、樹脂組成物の冷却速度を0.5℃/sec未満とすることが好ましい。

【0041】さらに、均質な独立発泡セルを持つ発泡構造を得るには、樹脂組成物の減圧速度は20MPa/sec未満が好ましく、より好ましくは15MPa/sec未満、特に0.5MPa/sec未満であることが好ましい。ここで、減圧速度が20MPa/sec以上の場合は、独立発泡セルの他に、連続した発泡部が生成するおそれがあり、均質な発泡構造にならない場合がある。このため、樹脂組成物の減圧速度を20MPa/sec未満とすることが好ましい。なお、研究の結果、減圧速度が20MPa/sec以上の場合でも、冷却しなければ、または極めて冷却速度を遅くすれば、球状の独立気泡が形成され易いことが見出された。

【0042】一方、樹脂相と気孔相とがそれぞれ連続して形成され、互いに組み合った周期構造を持つ発泡体の製造に際しては、超臨界状態のガスを、結晶樹脂と層状珪酸塩とを含有する上述した樹脂組成物に浸透させ、ガスが浸透した樹脂組成物に、急冷と急減圧とを略同時に進行。このような操作をすることで、ガスが収められた後に、気孔相が形成され、この気孔相と樹脂相とがそれぞれ連続相を形成し、かつ、これらが組み合った状態が保持される。

【0043】この超臨界状ガスを樹脂に浸透させる方法および装置は、独立発泡セル型の製造方法および装置と同様なものが用いられる。超臨界状ガスを樹脂組成物に浸透させる好ましい温度、圧力条件も独立発泡セル型の製造方法と同様でよい。そして、ガス浸透後の冷却は、冷却速度が少なくとも0.5℃/sec以上、好ましくは5℃/sec以上、さらに好ましくは10℃/secである。ここで、冷却速度の上限値は発泡体の製造方法によって異なるが、バッチ式発泡法では50℃/secであり、連続式発泡法では1000℃/secである。そして、冷却速度が0.5℃/sec未満であると、気孔相が独立気泡を有する球状に形成されることになり、連結多孔構造の機能を達成することができない。一方、冷却速度が上限値を超えると、冷却装置の設備が大掛かりなものになり、発泡体の製造コストが高くなる。このため、冷却速度は、バッチ式発泡法では少なくとも0.5℃/sec以上50℃/sec、連続式発泡法では少なくとも0.5℃/sec以上1000℃/sec以下とすることが好ましい。

【0044】さらに、脱ガス工程における減圧速度は、0.5MPa/sec以上が好ましく、15MPa/sec以上がより好ましく、特に20MPa/sec以上が好ましく、かつ、50MPa/sec以下が好ましい。ここで、減圧されて最終的に50MPa以下になった場合には、連結多孔構造が凍結維持される。そして、減圧速度が0.5MPa

以上 ($T_c + 50$) °C 以下の範囲に昇温させる。これにより、樹脂組成物 1 A は超臨界状態のガス雰囲気中に配置されることになる。

【0054】図2(B)において、オートクレーブ10ごとアイスバス20に配置される。このアイスバス20は、その内部にドライアイスなどの冷媒や、冷却する場合は、温水や油などを通入および排出できる構造で、オートクレーブ10を冷却することで樹脂組成物1Aを冷却する。

【0055】また、オートクレープ10には圧力調整装置21が接続され、オートクレープ10から排出されるガス量を調整することで、オートクレープ10の内部圧力が調整される。なお、本実施の形態では、アイスバベス20に代えてアイスボックスやウォーターバスなどを用いている。

【0056】本実施の形態において、独立発泡セルを有する発泡体を得る場合は、ガスが浸透した樹脂組成物1 Aを冷却および減圧のうちの少なくともいずれか一方を行うことで、脱ガスする。図1に示す減圧周期構造を有する発泡体を得る場合は、ガスが浸透した樹脂組成物1 Aに急冷と急減圧と略同時にを行うことで、脱ガスする。なお、樹脂組成物1 Aの冷却速度および減圧速度は前述の如くである。

【0057】図3は、射出成形中に超臨界状態の浸透工程をする連続式発泡法の装置を示す。

【0058】前述した難燃性の樹脂組成物を、ホッパから射出成形機内に投入する。そして、ガスボンベから出た一酸化炭素や窒素などを昇圧機で境界圧力および境界温度以上に昇圧し、制御ポンプを開き、射出成形機内に吹き込むことで、難燃性の樹脂組成物に超境界状ガスを

[illegible]

【0064】

【表2】

還せらる。

【0059】超臨界ガスが浸透された難燃性の樹脂組成物は、金型キャビティ内に充滿される。樹脂組成物が金型キャビティ内に流入すると、樹脂組成物に加わる圧力が減少すると、完全に金型キャビティ内に充滿する前に浸透させたガスが抜けける可能性がある。これを防ぐために、カウンタープレッシャを加えておいてもよい。そして、完全に金型キャビティ内に樹脂組成物が充滿した後、金型キャビティ内に加える型圧を低くする。このことにより、樹脂組成物に加わる圧力は急減し、脱ガスが促進される。

[illegible]

【0061】
【実施例】次に、本発明の効果を具体的な実施例に基づいて説明する。なお、本発明はこれらの実施例によってなから限定されるものではない。

【0062】「原材料の調整（配合例1～19）」表1に示す配合比になるようにドライブレンドした。この表1の各成分は表2に記載の原料を用いた。

【0063】

【表1】

[illegible]

【表3】

【0068】実施例1）表3に示す製造例6で得られた樹脂組成物としてのフィルムを、図2（A）に示すような超臨界流体装置のオートクレーブ10（内寸400mmφ×150mm）中に設置する。そして、室温で昇圧して超臨界状態である超臨界状態になった二酸化炭素をオートクレーブ10に導入する。さらに、室温を保ちながら15MPaまで導圧させた後、オートクレーブ10を油浴温度140℃のオイルバス11内に1時間浸し

【0065】[発泡前のフィルムの製造（製造例1〜18）]

(1) 製造例1)表1に示す配合例1を、 $3.5\text{ mm}\phi$ の軸と軸線挿押出機にかけて、溶練温度 280°C 、スクリーン速度 300 rpm で溶練してペレットを得た。得られたペレットをプレス成形機にて、プレス温度 280°C 、ゲージ圧 $100\text{ kg}/\text{cm}^2$ でプレスし、 150 mm 角 $\times 300\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムを得た。

【0066】(2)製造例2~18)35mmφ二軸混練押出機にかける原材料および混練温度、製膜時のプレス圧(ゲージ圧)およびプレス温度を表3に示す条件にする。以下は、製造例1と同様とした。

100671

【卷三】

	使用原料	メーカー	商品名
℃		出光石油工業(株)	タクロンFNT1700A
クレーPC		出光石油工業(株)	タクロンFBF9500A
○C・PDMS		出光石油工業(株)	タクロンFCI1700A
○MMA・PDMS		三菱一三(株)	SK 005S
○MMA		住友化学工業(株)	PT44
○ET		三菱一三(株)	イミペックスMHF
○BT		三菱一三(株)	MA-523-V/D
ABS		宇部サノコ工業(株)	A1-06
○ITEE		ダイセル化学(株)	F801L
オレフィン系ポリプロピレン		東レケムテック(株)	SH20D
TBA・トリマール		帝人化成(株)	帯人北産(條)
硬化剤		日清化成工業(株)	CFR3
Gf		旭フアイバーグラス(株)	MA409G
硬化剤・玉型		旭硝子工業(株)	JG-2P3

た。その後、圧力弁を開放して、約7秒で常圧まで減圧すると同時に、水浴温度25℃のウォーターバス内に浸して冷却し、発泡体としての発泡フィルムを調整した。【0069】そして、得られた発泡フィルムを下記方法で評価した。その結果を表4に示す。

【0070】（１）発泡セルの断面画像とセル径、気泡（セル）密度および気泡（セル）の均一性発泡セルの断面平均セル径は、発泡フィルムの断面画像をN. I. ハイメージャー、1.57（商品名）を用いて画像処理して、実際のセル形状と面積が等しい楕円形に変換し、その長径をセル径とした。また、気泡（セル）の均一性は、SEM（扫描写真）を目標値とした。

【0071】(2)難燃性

株式会社広田社製 S-EIGHT (使い捨てライター) の炎を約 2 cm に調整し、発泡フィルムを 5 mm × 10 mm に切断した試験片の端面に 1 秒接炎する。そして、着火後から消火までの時間を測定した。

【0072】(3) 反射率

Macbeth社製MS2020プラス(D光源、10度視野)にてY値を測定した。

【0073】(4) S/D (セル面積分率/発泡セルの
数平均セル径)

セル面積分率S〔%〕は、SEM観察写真にトレースし、グベーパーを置き、透かして見える発泡セルをトレースし

た。トレースしたものを画像処理機で二値化処理し、発泡セルの空腔断面積の総和を求めた。また、取り込んだ発泡セルの断面をSEM観察写真と乗算して発泡フィルム断面積を求めた。すなわち、SEM観察写真と発泡フィルムの断面積を求めた。そして、発泡フィルムの断面積の測定した縦寸法および横寸法を乗算して発泡フィルム断面積を求めた。そして、発泡フィルム断面積から見える全ての発泡セルの断面積総和を発泡フィルム断面積で除した値をセル面積分率Sとし、発泡セルの断面で除した値をセル面積分率Sとし、発泡セルの断面平均値をDとした。

[0074]

【表4】

区分	実施例	原料材料		高圧圧入 (CO2浸透時間1hr)				反射率 (V%)		燃焼性	S/D
		製造例	圧力 (MPa)	油浴温度 (°C)	水浴温度 (°C)	発泡率 (μm)	セルの均一性	D光量 10倍径平均	発泡時間 (sec)		
実施例	1	6	15	140	25	0.7	○	1016	<1	57.1	
	2	7	15	140	25	0.9	○	1020	<1	60.2	
	3	8	15	140	25	1.0	○	1020	<1	60.9	
	4	9	15	140	25	1.1	○	1032	<1	68.7	
	5	10	15	140	25	1.2	○	1035	<1	60.3	
	6	11	15	140	25	1.3	○	1025	<1	60.1	
	7	12	15	85	25	1	○	58.5	<1	25.2	
	8	13	15	140	25	1	○	1032	<1	25.6	
	9	14	15	140	25	1	○	1006	<1	23.2	
	10	15	15	140	25	1	○	1023	<1	64.2	
	11	16	15	140	25	0.4	○	1021	<1	61.2	
	12	17	15	140	25	0.5	○	1019	<1	57.1	
	13	18	15	140	25	1.5	○	87.6	<1	23.6	
	14	19	15	140	25	2	○	88.3	<1	27.0	

【0075】実施例2～14、比較例1～5は超臨界

例) および表5 (比較例) に示す。

【0076】

【表5】

状二酸化炭素を浸透させるフィルムを表4または表5に示す製造例で得られるフィルムにした以外は実施例1と同様にして発泡させ、評価した。その結果を表4 (実施

区分	比較例	原料材料		発泡性材料 CO ₂ 透過時間 1hr				SEI 膜厚		延伸率 (V 値)		燃焼性 燃焼時間 [sec]	S/D	
		製造例	圧力 [MPa]	油浴温度 [°C]	水浴温度 [°C]	セルの 数 平均小径 [μm]	均一性	D 径 mm	10 倍視野					
比較例	1	1	15	140	25	9	×	81.2	×	7.7	×	78	燃焼性 燃焼時間 [sec]	78
	2	2	15	140	25	9	×	81.2	×	81.2	×	57		
	3	3	15	140	25	9	×	86.4	×	86.4	×	57		
	4	4	15	85	25	20	×	98.5	×	98.5	×	42		
	5	5	15	230	170	15	×	88.6	×	88.6	×	36		

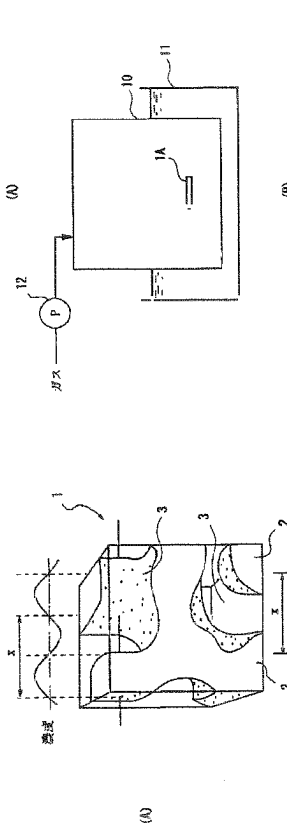
【0077】本実施例において、全ての発泡フィルムの発泡セルの粒径分布は最大径が5μm以下に収まり、発泡セルも均一で、高反射性および難燃性に優れる。特に、実施例1～3と、樹脂が異なる以外は殆ど同じ比較例1、3～5を比べると、本発明の効果がよく判る。なお、酸化防止剤添加に小差があるが、測定データに大きな影響を与えるものではない。すなわち、実施例1～3と比較例1、3～5とを比較すると、PDMsを含むPCを用いた実施例1～3が、難燃性および発泡性に優れるとともに、反射率まで優れている。実施例1～3と比較例1、3～5との発泡前のフィルムについては、反射率はほぼ同等であるため、これは予測できない効果である。

【0078】

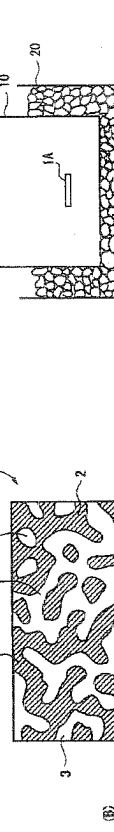
【発明の効果】本発明によれば、断面から見ると全ての発泡セルの断面積和を断面積で除いた値をセル面積分率S(%)とし、発泡セルの数平均セル径をD(μm)とした時に、S/Dを1.5以上とするため、より高い反射率を得ることができる。

【0079】また、本発明によれば、繰り返し端子がポリシロキサン構造である熱可塑性共重合体(以下、ポリ

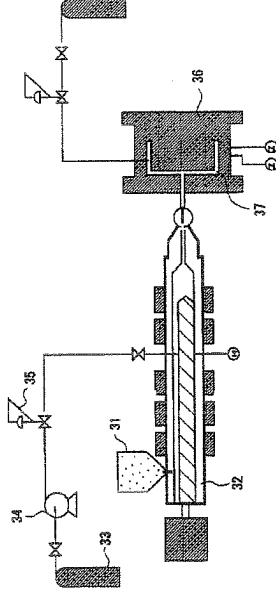
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 川東 宏至
千葉県市原市姉崎海岸1番地1
金井 俊孝
千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72)発明者 渡辺 信廣
千葉県市原市姉崎海岸1番地1
小中澤 岳仁
千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(11) #2003-49018 (P2003-49018A)

Fターム(参考) 2H042 DA11 DE00
4F074 AA39 AA70 AA90 BA31 BA32
BA33 CA22 CA24 CA26 CC03X
DA03